

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.381

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЛХ. ОКИСЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПЕРВИЧНЫХ КАРБИНОЛОВ
 КООРДИНИРОВАННЫМ ХРОМОВЫМ АНГИДРИДОМ

Т. Т. МИНАСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 III 1979

Разработан удобный метод синтеза непредельных альдегидов посредством окисления соответствующих карбинолов пиридиновым комплексом хромового ангидрида. Табл. 1, библиографических ссылок 9.

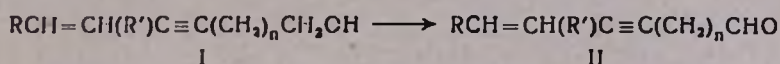
В последнее время исследователями все большее внимание уделяется химии ацетиленовых карбонилсодержащих соединений. Это обусловлено тем, что наряду с высокой реакционной способностью ряд ацетиленовых карбонилсодержащих соединений проявляет физиологическую активность [1]. Наиболее оптимальным методом синтеза карбонилсодержащих непредельных соединений является прямое окисление соответствующих карбинолов. Видное место среди селективно действующих окислителей занимает активированная двуокись марганца. Недостатками этого способа являются низкие выходы продукта, использование значительных количеств окислителя и растворителя. Следует отметить также и специфическую черту двуокиси марганца—способность селективно окислять только активированный кратными связями и ароматическим кольцом гидроксил [2].

Недавно был предложен новый окислитель—пиридиновый комплекс хромового ангидрида (ПХХ) [3], способный окислять спирты до альдегидов и кетонов в мягких условиях. Имеющиеся в литературе сведения относятся к синтезу ненасыщенных альдегидов и кетонов из производных пропаргильных карбинолов [3, 4]. Интересно, что третичные алифатические спирты с ПХХ приводят к α,β -непредельным альдегидам [5]. Отметим также, что ПХХ является наиболее многообещающим вследствие простоты его применения, возможности длительного хранения в обычных условиях и высоких выходов продуктов окисления.

Целью настоящей работы является расширение области применения пиридинового комплекса хромового ангидрида для синтеза функционально замещенных непредельных карбонилсодержащих соединений [6, 7]. Проведенные опыты показали, что первичные винилпропаргильные карбинолы гладко окисляются пиридиновым комплексом с образованием ениновых альдегидов, при этом совершенно не затрагиваются кратные связи.

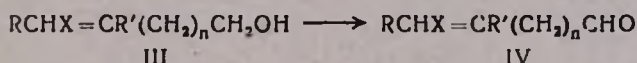
Реакцию проводят в хлористом метиле. Сравнительно высокие выходы винилпропаргильных альдегидов обеспечиваются применением двукратного избытка окислителя.

Для выяснения возможного влияния сопряжения на окисление в реакцию были вовлечены винилпропаргильные карбинолы III. Оказалось, что ожидаемые несопряженные альдегиды IV также получают с приемлемыми выходами.



- а. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $n=0$; б. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $n=0$; в. $\text{RR}'=(\text{---CH---})_4$, $n=0$;
г. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $n=1$; д. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $n=1$.

Пиридиновый комплекс хромового ангидрида можно успешно применять и для окисления метилкарбинола (IIIa) и галогенвинилкарбинола (IIIб).



- а. $\text{R}=\text{X}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $n=1$; б. $\text{R}=\text{H}$, $\text{X}=\text{Cl}$, $n=0$.

Строение синтезированных альдегидов доказывалось на основании их ИК и ПМР спектров, а также путем идентификации с заведомо известными образцами, а их индивидуальность установлена с помощью ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, ПМР спектры—на спектрометре «Perkin-Elmer R 12 В», 60 МГц с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта.

ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД (1 модель) с катарометром. Колонка 2 м×3 мм, наполнитель 5% силикона SE-30 на хроматоне (0,20—0,25 мм). Газ-наполнитель—гелий (60 мл/мин).

Синтез альдегидов. К 21,65 г (0,1 моля) пиридинийхлорохромата, растворенного в 70—100 мл сухого хлористого метилена, при комнатной температуре приливают 0,05 моля окисляемого карбинола. Наблюдается повышение температуры до точки кипения растворителя (33—35°) и выпадает черный осадок восстановленного комплекса. Реакция заканчивается через 1,5—2 часа. Реакционную смесь отфильтровывают, осадок промывают эфиром. Разгонкой эфирных экстрактов в вакууме получают альдегиды II и IV (табл.).

Непредельные альдегиды II и IV

Соединение	Т. кип., °C/мм.м.	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		ИКС, см^{-1}	ЯМР, м. д.
					С	Н	С	Н		
IIa [2]	68/100	1,5020	0,9350	41						
IIб	59/40	1,4940	0,9167	59	75,82	6,95	76,58	6,37	1680, 2750 2200 1620, 910 3100	9,28 (с) 5,60 (м) 1,92 (т)
IIв	105/7	1,5420	0,9200	44	79,16	8,02	80,52	7,46	1720, 2750 2190 1660	9,21 (с) 6,44 (м) 1,3—2,3 (с. м.)
IIг	84,37	1,4920	0,9367	53	77,14	5,42	77,31	5,37	1720, 2220 1620 9010, 990, 3100	8,20 (с) 5,6—6 (м) 3,75 (т)
IIд	80/15	1,4880	0,9182	50	76,88	7,33	77,77	7,47	1725, 2720 2230, 850 910, 3100	8,50 (с) 5,05 (м) 1,62 (м) 3,50 (т)
IVa [9]	80/30	1,4600	0,8500	62						
IVб [8]	62/15	1,4810	1,1558	55						

ԶԷԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LX. ԶԷԱԳԵՑԱՄ ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԿԱՐԲԻՆՈՒՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑԻՄԸ ՔՐՈՄԻ ԿՈՈՐԴԻՆԱՅՎԱԾ ԱՆԻՊԻՐԻՆՈՎ

S. S. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Քրոմի անհիդրիդի պիրիդինային կոմպլեքսով առաջնային կարբինոլների օքսիդացման ճանապարհով մշակվել է շհագեցած ալդեհիդների ստացման հարմար եղանակ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LX. OXIDATION OF UNSATURATED PRIMARY CARBINOLS BY COORDINATED CHROMIC ANHYDRIDE

T. T. MINASSIAN and Sh. H. BADANIAN

A convenient method for unsaturated aldehyde synthesis has been developed by means of oxidation of the corresponding carbinols with chronic anhydride-pyridine complexes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. И. Катневич, Л. И. Верецагин, Усп. хим., 38, 1964 (1969); О. Г. Яшина, Л. И. Верецагин, Усп. хим., 47, 557 (1978).
2. E. R. H. Jones, L. Shatlebol, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1958, 1954.
3. E. J. Correy, J. W. Suggs, Tetrah. Lett., 1975, 2647.
4. J. G. Collins, W. W. Hess, F. S. Frauk, Tetrah. Lett., 1968, 3363.
5. W. G. Danber, D. M. Michno, J. Org. Chem., 42, 682 (1977).
6. G. Piancatelli, A. Sceltri, M. D. Auria, Tetrah. Lett., 1977, 2199.
7. Ш. О. Бадамян, Т. Т. Минасян, Арм. хим. ж., 31, 452 (1978).
8. M. Dohnal, M. Hundlisky, Chem. Listy, 45, 452 (1951).
9. Пат. США 2.042.220; [С. А., 30, 4870 (1936)].